

0/529
PCT/JP 03/12343

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.09.03

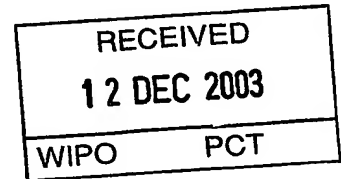
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 9月27日

出願番号
Application Number: 特願2002-284576
[ST. 10/C]: [JP2002-284576]

出願人
Applicant(s): 株式会社 ナノ技術研究所

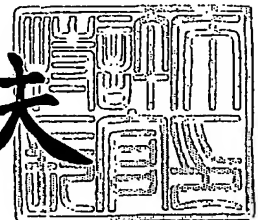


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3089859

【書類名】 特許願

【整理番号】 PH14-055MI

【特記事項】 特許法第30条第1項の規定の適用を受けようとする特許出願

【提出日】 平成14年 9月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C22C 38/00

【発明の名称】 超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材及びその製造方法

【請求項の数】 26

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県宝塚市野上6-5-13-203

 【氏名】 三浦 春松

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府寝屋川市成田東町20番19号

 【氏名】 宮尾 信昭

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市正雀2-7-27

 【氏名】 小川 英典

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県阿武郡阿武町大字奈古3032-5

 【氏名】 小田 和生

【発明者】

 【住所又は居所】 香川県高松市高松町477-22

 【氏名】 勝村 宗英

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区田園調布2-56-12

 【氏名】 水谷 勝

【特許出願人】

【識別番号】 599119950

【氏名又は名称】 三浦 春松

【特許出願人】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市成田東町20番19号

【氏名又は名称】 宮尾 信昭

【特許出願人】

【住所又は居所】 大阪府摂津市正雀2-7-27

【氏名又は名称】 小川 英典

【特許出願人】

【住所又は居所】 山口県阿武郡阿武町大字奈古3032-5

【氏名又は名称】 小田 和生

【特許出願人】

【識別番号】 591235175

【氏名又は名称】 勝村 宗英

【特許出願人】

【識別番号】 593205037

【氏名又は名称】 水谷 勝

【代理人】

【識別番号】 100090985

【弁理士】

【氏名又は名称】 村田 幸雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 016296

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、
前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の酸化物を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

【請求項2】 オーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、
前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の窒化物を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

【請求項3】 オーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、
前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の炭化物を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

【請求項4】 オーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、
前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属のケイ化物（シリサイド）を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

【請求項5】 オーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、
前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の硼化物（ボライド）を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

【請求項6】 オーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、

前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として、（１）金属又は半金属の酸化物金属、（２）金属又は半金属の窒化物、（３）金属又は半金属の炭化物、（４）半金属のケイ化物（シリサイド）又は（５）硼化物（ボライド）から選ばれる２種以上の化合物を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

【請求項7】 オーステナイトナノ結晶粒子又はその集合体よりなるバルク材が、窒素を 0.01～5.0 質量％含有するものであることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

【請求項8】 オーステナイトナノ結晶粒子又はその集合体よりなるバルク材が、酸化鉄の形態で酸素を 0.01～1.0 質量％含有したものであることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

【請求項9】 オーステナイトナノ結晶粒子の集合体の固化成形過程での脱窒を防ぐため、窒素との化学的親和力が鉄より大きいニオブ、タンタル、マンガン、クロムなどの窒素親和性金属元素を含有せしめてなることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

【請求項10】 オーステナイト鋼形成成分及び配合組成が、
Cr：12～30（質量％）、Ni：0～20（質量％）、Mn：0～30（質量％）、N：0～5（質量％）、C：0.02～1.0（質量％）、残部：Fe であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

【請求項11】 オーステナイト鋼形成成分及び配合組成が、
Mn：4～40（質量％）、C：0.1～2.0（質量％）、Cr又はAl：3～10（質量％）、残部Feであることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1

項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

【請求項 12】 オーステナイトナノ結晶粒子が、ボールミル等を用いるメカニカルアロイング (MA) によって得られたものであることを特徴とする請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

【請求項 13】 鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末を、窒素源となる物質とともに混合し、ボールミル等を用いてメカニカルアロイング (MA) することによって、高窒素濃度ナノ結晶オーステナイト鋼粉末を製造した後、同オーステナイト鋼粉末をシース圧延 (Sheath Rolling)、スパークプラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering)、押出成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理することにより超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とするナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

【請求項 14】 窒素源となる物質が、窒化鉄等の金属窒化物であることを特徴とする請求項 13 に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

【請求項 15】 窒素源となる物質が、 N_2 ガス又は NH_3 ガスであることを特徴とする請求項 13 に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

【請求項 16】 メカニカルアロイングを施す雰囲気が、①. アルゴンガスなどの不活性ガス、②. N_2 ガス、又は③. NH_3 ガスから選ばれるいずれか 1 種、又は④. ①～③から選ばれる 2 種以上の混合ガスの雰囲気であることを特徴とする請求項 13～15 のいずれか 1 項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

【請求項 17】 メカニカルアロイングを施す雰囲気が、若干の H_2 ガスなどの還元性物質を加えたガスの雰囲気であることを特徴とする請求項 16 に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

【請求項 18】 メカニカルアロイングを施す雰囲気が、真空又は真空中に若干の H_2 ガスなどの還元性物質を加えた真空又は還元雰囲気であることを特徴

とする請求項 13 又は 14 に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

【請求項 19】 鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末と、1～10 体積%の AlN 、 NbN 、 Cr_2N などの金属窒化物又は 0.5～10 質量%の鉄より窒素との化学的親和力の大きいニオブ、タンタル、マンガン、クロムなどの窒素親和性金属を、窒素源となる物質とともに混合し、
ボールミル等を用いてメカニカルアロイング (MA) することによって、高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼粉末を製造した後、
同オーステナイト鋼粉末をシース圧延、スパークプラズマ焼結、押出成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理し、
その際のメカニカルアロイング (MA) 過程及びメカニカルアロイング (MA) 処理粉末の固化成形過程で前記添加窒化物を分散させるか又は前記金属元素の窒化物、炭窒化物等を析出・分散させ、
超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とする請求項 13～18 のいずれか 1 項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

【請求項 20】 鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末と、 AlN 、 NbN 、 TaN 、 Si_3N_4 、 TiN などの粒子分散剤 1～10 体積%を、窒素源となる物質とともに混合し、
ボールミル等を用いてメカニカルアロイング (MA) することによって、ナノ結晶オーステナイト鋼粉末を製造した後、
同オーステナイト鋼粉末をシース圧延、スパークプラズマ焼結、押出成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理することにより、
メカニカルアロイング (MA) 過程におけるナノサイズレベルでの結晶粒の一層の微細化の促進とメカニカルアロイング (MA) 処理粉末の固化成形過程での結晶粒粗大化を抑制し、
超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とする請求項 13～19 のいずれか 1 項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バ

ル材の製造方法。

【請求項 2 1】 窒素無添加のクロム－ニッケル系又はクロム－マンガン系ステンレス鋼を含めたオーステナイト鋼形成成分からなる元素状混合粉末を、ボールミル等を用いてメカニカルアロイング (MA) することによって、ナノ結晶オーステナイト鋼粉末を製造した後、

同オーステナイト鋼粉末をシース圧延、スパークプラズマ焼結、押出成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理することにより超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とするナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

【請求項 2 2】 鉄とマンガン及び炭素を主体とする高マンガン－炭素鋼タイプのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末を、窒素源としての窒化鉄等の金属窒化物微粉末とともに混合し、

真空又は真空中に若干の H_2 ガスなどの還元性物質を加えた真空又は還元雰囲気のもとで、

メカニカルアロイング (MA) することによって、Mn : 4 ~ 40 (質量%)、C : 0.1 ~ 2.0 (質量%)、Cr : 3.0 ~ 10.0 (質量%)、残部 Fe からなるナノ結晶オーステナイト鋼粉末を製造した後、

同オーステナイト鋼粉末をシース圧延、スパークプラズマ焼結、押出成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理することにより超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とする請求項 13 ~ 20 のいずれか 1 項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

【請求項 2 3】 鉄とマンガン及び炭素を主体とする高マンガン－炭素鋼タイプの窒素無添加のオーステナイト鋼で、その形成成分からなる元素状混合粉末をアルゴンガスなどの不活性ガスあるいは真空または真空中に若干の H_2 ガスなどの還元性物質を加えた真空又は還元雰囲気のもとで、メカニカルアロイング (MA) することによって、Mn : 4 ~ 40 (質量%)、C : 0.1 ~ 2.0 (質量%)、Cr 又は Al : 3 ~ 10 (質量%)、残部 Fe からなるナノ結晶オーステナイト鋼粉末を製造した後、同オーステナイト鋼粉末をシース圧延、スパークプラズマ焼結押出成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理するこ

とにより超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とするナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

【請求項 24】 オーステナイト鋼形成成分及び配合組成が、
Cr: 12～30 (質量%)、Ni: 0～20 (質量%)、Mn: 0～30 (質量%)、N: 0～5.0 (質量%)、C: 0.02～1.0 (質量%)、残部: Fe であり、

固化成形の温度が 600～1250℃であることを特徴とする請求項 13～23 のいずれか 1 項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

【請求項 25】 オーステナイト鋼形成成分及び配合組成が、
Mn: 4～40 (質量%)、C: 0.1～2.0 (質量%)、Cr 又は Al: 3.0～10.0 (質量%)、残部: Fe であり、

固化成形の温度が 600～1250℃であることを特徴とする請求項 13～23 のいずれか 1 項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

【請求項 26】 メカニカルアロイング (MA) 処理時に処理容器、硬質鋼ボール等から高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼粉末に混入する酸素の量を 0.01～1.0 質量%に調整し、その酸素の化合物である金属酸化物 (主に酸化鉄) により、メカニカルアロイング (MA) 過程におけるナノサイズレベルでの結晶粒の一層の微細化の促進とメカニカルアロイング (MA) 処理粉末の固化成形過程での結晶粒粗大化を抑制することを特徴とする請求項 13～25 のいずれか 1 項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属、特に超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 金属材料の強さ、硬さはホール・ペッチの関係式が示すように、結晶粒径 D が小さくなるほど増大し、このような強さの粒径依存は、ナノサイズレベルの結晶粒径であっても、 D が 50～100 nm 付近までは同様に成立するので、結晶粒径をナノサイズレベルまで超

微細化することは、金属材料を強化する最も重要な手段の一つになっている。またDが数nm程度まで超微細化されると、超塑性が現れるようになることも専門誌で示唆されている。

さらにまた、鉄、コバルト、ニッケル等の磁性元素では、結晶粒径Dがミクロンのオーダーの範囲にある場合とは逆に、ナノオーダーの粒径範囲ではDが小になるほど、保磁力が低下し、軟磁性特性が向上するという報告もみられる。

しかし、溶解法で製造されている多くの金属材料の結晶粒径Dは、通常数ミクロン～数十ミクロンであり、後処理によってもDをナノオーダーにすることは難しく、例えば、鋼の結晶粒微細化プロセスとして重要な制御圧延の場合でも、その到達できる粒径の下限は4～5 μ m程度である。従って、このような通常の方法では、ナノサイズレベルまでに粒径を微細化した材料は得られない。

【0003】

例えば、耐熱材料、超硬材料として有用な Ni_3Al 、 Co_3Ti 、 $\text{Ni}_3(\text{Si}, \text{Ti})$ 、 TiAl などの金属間化合物や Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiC 、 Cr_3C_2 、 TiN 、 TiB_2 などの酸化物系又は非酸化物系セラミックスでは、いずれもその脆さのため、常温では一般にはその塑性加工が困難であり、比較的高い温度域での超塑性を利用した成形加工が極めて重要となる。

しかし、超塑性を発現させるためには、その結晶粒径をナノサイズ又はこれに近いオーダーまで微細化することが必要であるが、このような成形加工に応えられる満足し得る超微細粉末の提供はなされていない。

【0004】

代表的なオーステナイト系ステンレス鋼であるSUS304相当組成のクロム-ニッケル系ステンレス鋼に窒素(N)を例えば0.9質量%ほど添加すると、そのような高窒素濃度のステンレス鋼は、その耐力(降伏強さ)がSUS304ステンレス鋼の約3倍にあたるまで増加し、しかもこれには破壊靱性の減少が伴わない上、耐食性の面でも耐孔食性を大きく向上させ、応力腐食割れ感受性も著しく低下させる。さらにまた、窒素は極めて強力なオーステナイト安定化元素であるため、オーステナイト鋼としての前記の強度特性や耐食性を損なうことなく高価なニッケルを代替できるばかりでなく、強い冷間加工のもとでも加工誘起マ

ルテンサイト変態を抑制をするなどの優れた特性を示す。

こうしたNの効果は、クロム-マンガン系オーステナイト鋼にも同様にみられる。このようなことから、高N濃度のクロム-ニッケル系及びクロム-マンガン系オーステナイト鋼は、次世代の有望な新素材として近年になって大きな注目を集めている。

【0005】

従来、0.1～2質量%程度までNを含む高Nオーステナイト鋼は、通常窒素ガス雰囲気中での溶解・凝固法や窒素ガス雰囲気中での高温固体拡散・焼結法などによって製造されてきている。しかし、これらの方法では目標とする窒素濃度の高いものほど雰囲気中の窒素ガス圧を上げなければならないので、高温高圧という作業上及び安全上の難点があった。

オーステナイト鋼も含め、一般の鉄鋼材料では、他の金属と同様、結晶粒微細化による強度（硬さ）の増加の効果が極めて大きく、高Nオーステナイト鋼についても、結晶粒微細化のため種々改善研究が進められてきている。しかしそうした方法では、ナノサイズレベルまでの結晶粒の微細化は非常に難しく、数十 μm 程度の結晶粒組織の高Nオーステナイト鋼は得られているが、満足し得る結晶粒の超微細化材料の提供はなされていない。

一方、次世代の大型技術（磁気浮上列車、超電導応用機器などの周辺技術）を支える鋼種として大きく注目されている高マンガンオーステナイトにおいても、クロム-ニッケル系、クロム-マンガン系オーステナイト鋼の場合と同様、ナノオーダの結晶粒組織をもつ材料の提供はなされていない。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記課題を解決するもので、下記の発明である。

本発明は基本的には、元素状の金属粉末単体、又はこれに他元素等を添加した混合粉末のボールミル等を用いたメカニカルミリング（MM）又はメカニカルアロイング（MA）処理と、それにより得られたナノ結晶微粉末の固化成形処理により、結晶粒径をナノサイズのレベルにまで微細化した場合に達成できるその限界に近い強さ（高強度）ないし硬さ（超硬質）をもつバルク材を提供し、さらに

鉄、コバルト、ニッケルなどの磁性元素については、その結晶粒をナノサイズのレベルにまで微細化することによって、より優れた軟磁性を示す新規な材料を提供することである。

【0007】

まず、鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などとの元素状混合粉末を、N源となる物質とともに、ボールミル等を用いたメカニカルアロイング（MA）処理をし、それにより得られたナノ結晶オーステナイト鋼微粉末を固化成形処理により、超硬質で強靱かつ優れた耐食性（耐孔食性）を有する非磁性な高Nナノ結晶オーステナイト鋼材料の新規な製造方法を提供するものである。

また、高マンガンオーステナイト鋼についても、上記と同様のMA処理・固化成形処理技術を適用することによって、そのナノオーダーの結晶組織をもつ材料を提供するものである。

【0008】

すなわち本発明は、下記構成のオーステナイトバルク材及びその製造方法である。

（1）オーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、

前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の酸化物を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

（2）オーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、

前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の窒化物を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

（3）オーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、

前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の炭化物を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で

優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(4) オーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、

前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属のケイ化物（シリサイド）を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

【0009】

(5) オーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、

前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の硼化物（ボライド）を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(6) オーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、

前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として、(1) 金属又は半金属の酸化物金属、(2) 金属又は半金属の窒化物、(3) 金属又は半金属の炭化物、(4) 半金属のケイ化物（シリサイド）又は(5) 硼化物（ボライド）から選ばれる2種以上の化合物を存在させてなることを特徴とする超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(7) オーステナイトナノ結晶粒子又はその集合体よりなるバルク材が、窒素を0.01～5.0質量%（好ましくは0.1～2.0質量%）含有するものであることを特徴とする前項(1)～(6)のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(8) オーステナイトナノ結晶粒子又はその集合体よりなるバルク材が、酸化鉄の形態で酸素を0.01～1.0質量%含有したものであることを特徴とする前項(1)～(7)のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(9) オーステナイトナノ結晶粒子の集合体の固化成形過程での脱窒を防ぐた

め、窒素との化学的親和力が鉄より大きいニオブ、タンタル、マンガン、クロムなどの窒素親和性金属元素を含有せしめてなることを特徴とする前項(1)～(8)のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(10) オーステナイト鋼形成成分及び配合組成が、
Cr:12～30(質量%)、Ni:0～20(質量%)、Mn:0～30(質量%)、N:0～5(質量%)、C:0.02～1.0(質量%)、残部:Feであることを特徴とする前項(1)～(9)のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

【0010】

(11) オーステナイト鋼形成成分及び配合組成が、
Mn:4～40(質量%)、C:0.1～2.0(質量%)、Cr又はAl:3～10(質量%)、残部Feであることを特徴とする前項(1)～(9)のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(12) オーステナイトナノ結晶粒子が、ボールミル等を用いるメカニカルアロイング(MA)によって得られたものであることを特徴とする前項(1)～(11)のいずれか1項に記載の超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材。

(13) 鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末を、窒素源となる物質とともに混合し、
ボールミル等を用いてメカニカルアロイング(MA)することによって、高窒素濃度ナノ結晶オーステナイト鋼粉末を製造した後、
同オーステナイト鋼粉末をシース圧延(Sheath Rolling)、スパークプラズマ焼結(Spark Plasma Sintering)、押出成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理することにより超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とするナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

【0011】

(14) 窒素源となる物質が、窒化鉄等の金属窒化物であることを特徴とする前項(13)に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(15) 窒素源となる物質が、 N_2 ガス又は NH_3 ガスであることを特徴とする前項(13)に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(16) メカニカルアロイングを施す雰囲気が、①. アルゴンガスなどの不活性ガス、②. N_2 ガス、又は③. NH_3 ガスから選ばれるいずれか1種、又は④. ①～③から選ばれる2種以上の混合ガスの雰囲気であることを特徴とする前項(13)～(15)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(17) メカニカルアロイングを施す雰囲気が、若干の H_2 ガスなどの還元性物質を加えたガスの雰囲気であることを特徴とする前項(16)に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(18) メカニカルアロイングを施す雰囲気が、真空又は真空中に若干の H_2 ガスなどの還元性物質を加えた真空又は還元雰囲気であることを特徴とする前項(13)又は(14)に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

【0012】

(19) 鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末と、1～10体積%の AlN 、 NbN 、 Cr_2N などの金属窒化物又は0.5～10質量%の鉄より窒素との化学的親和力の大きいニオブ、タンタル、マンガン、クロムなどの窒素親和性金属を、窒素源となる物質とともに混合し、

ボールミル等を用いてメカニカルアロイング(MA)することによって、高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼粉末を製造した後、

同オーステナイト鋼粉末をシース圧延、スパークプラズマ焼結、押出成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理し、

その際のメカニカルアロイング(MA)過程及びメカニカルアロイング(MA)処理粉末の固化成形過程で前記添加窒化物を分散させるか又は前記金属元素の窒化物、炭窒化物等を析出・分散させ、

超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特

微とする前項(13)～(18)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

【0013】

(20) 鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末と、 AlN 、 NbN 、 TaN 、 Si_3N_4 、 TiN などの粒子分散剤1～10体積%を、窒素源となる物質とともに混合し、ボールミル等を用いてメカニカルアロイング(MA)することによって、ナノ結晶オーステナイト鋼粉末を製造した後、同オーステナイト鋼粉末をシース圧延、スパークプラズマ焼結、押出成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理することにより、メカニカルアロイング(MA)過程におけるナノサイズレベルでの結晶粒の一層の微細化の促進とメカニカルアロイング(MA)処理粉末の固化成形過程での結晶粒粗大化を抑制し、超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とする前項(13)～(19)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

【0014】

(21) 窒素無添加のクロム－ニッケル系又はクロム－マンガン系ステンレス鋼を含めたオーステナイト鋼形成成分からなる元素状混合粉末を、ボールミル等を用いてメカニカルアロイング(MA)することによって、ナノ結晶オーステナイト鋼粉末を製造した後、同オーステナイト鋼粉末をシース圧延、スパークプラズマ焼結、押出成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理することにより超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とするナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(22) 鉄とマンガン及び炭素を主体とする高マンガン－炭素鋼タイプのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末を、窒素源としての窒化鉄等の金属窒化物微粉末とともに混合し、真空又は真空中に若干の H_2 ガスなどの還元性物質を加えた真空又は還元雰囲気

のもとで、

メカニカルアロイング (MA) することによって、Mn : 4 ~ 40 (質量%)、C : 0.1 ~ 2.0 (質量%)、Cr : 3.0 ~ 10.0 (質量%)、残部 Fe からなるナノ結晶オーステナイト鋼粉末を製造した後、同オーステナイト鋼粉末をシース圧延、スパークプラズマ焼結、押出成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理することにより超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とする前項 (13) ~ (20) のいずれか 1 項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

【0015】

(23) 鉄とマンガン及び炭素を主体とする高マンガン-炭素鋼タイプの窒素無添加のオーステナイト鋼で、その形成成分からなる元素状混合粉末をアルゴンガスなどの不活性ガスあるいは真空または真空中に若干の H₂ ガスなどの還元性物質を加えた真空又は還元雰囲気のもとで、メカニカルアロイング (MA) することによって、Mn : 4 ~ 35 (質量%)、C : 0.1 ~ 2.0 (質量%)、Cr 又は Al : 3 ~ 10 (質量%)、残部 Fe からなるナノ結晶オーステナイト鋼粉末を製造した後、同オーステナイト鋼粉末をシース圧延、スパークプラズマ焼結押出成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理することにより超硬質・強靱で優れた耐食性を有するオーステナイト鋼バルク材となすことを特徴とするナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(24) オーステナイト鋼形成成分及び配合組成が、Cr : 12 ~ 30 (質量%)、Ni : 0 ~ 20 (質量%)、Mn : 0 ~ 30 (質量%)、N : 0 ~ 5.0 (質量%)、C : 0.02 ~ 1.0 (質量%)、残部 : Fe であり、

固化成形の温度が 600 ~ 1250℃であることを特徴とする前項 (13) ~ (23) のいずれか 1 項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(25) オーステナイト鋼形成成分及び配合組成が、Mn : 4 ~ 40 (質量%)、C : 0.1 ~ 2.0 (質量%)、Cr 又は Al : 3.0 ~ 10.0 (質量%)、残部 : Fe であり、

固化成形の温度が600～1250℃であることを特徴とする前項(13)～(23)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

(26) メカニカルアロイング(MA)処理時に処理容器、硬質鋼ボール等から高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼粉末に混入する酸素の量を0.01～1.0質量%に調整し、その酸素の化合物である金属酸化物(主に酸化鉄)により、メカニカルアロイング(MA)過程におけるナノサイズレベルでの結晶粒の一層の微細化の促進とメカニカルアロイング(MA)処理粉末の固化成形過程での結晶粒粗大化を抑制することを特徴とする前項(13)～(25)のいずれか1項に記載のナノ結晶オーステナイト鋼バルク材の製造方法。

【0016】

【発明の実施の形態】 次に本発明の実施の形態について説明する。

本発明では、鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末をボールミル等を用いて、アルゴンガスなどの雰囲気中にて室温でのメカニカルアロイング(MA)処理を施す。

MA処理された粉末は、ボールミルによって付加された機械的エネルギーにより、約15～25nmの結晶粒径まで容易に微細化される。

次いで、そのようなMA処理粉末を約7mm内径のステンレス鋼チューブ(シース)に真空封入し、これを800～1000℃付近の温度にて圧延機を用いたシース圧延により固化成形すると、厚さ1.5mm程度のシートを容易に製造することができる。

さらにまた、鉄、コバルト、ニッケル各元素の単体の粉末をボールミル等を用いてメカニカルミリング(MM)処理を施すと、ナノオーダーまで超微細化されたこれらのMM処理粉末では、いずれも20nm付近の粒径Dを境にして、Dの減少とともに保磁力が減少するので、このことを利用することによって、より優れた軟磁性材料を製造することができる。

【0017】

本発明では、鉄、クロム、ニッケル、マンガンなどの元素状粉末と窒素(N)源となる窒化鉄などの粉末とを目標組成となるように調合した例えばクロム-ニッケル系又はクロム-マンガン系材料の混合粉末に、ボールミルを用いてアルゴ

ンガスなどの雰囲気中にて室温でのメカニカルアロイング(MA)処理を施す。

すると、メカニカルアロイング(MA)処理された粉末はボールミルなどによって付加された機械的エネルギーにより、溶解過程を経ないで機械的に合金化し、メカニカルアロイング(MA)処理された合金粉末は数nm~数十nmのレベルまで超微細化して、クロム-ニッケル系又はクロム-マンガン系の高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼粉末となる。

次いで、このようなオーステナイト鋼粉末を7mm程度の内径のステンレス鋼チューブ(シース)に真空封入し、これを例えば900℃にて圧延機を用いたシース圧延により固化成形すると、30~80nm程度の結晶粒からなるナノ結晶組織をもつ厚さ1.5mm程度の高Nオーステナイト鋼シートを容易に製造することができる。

【0018】

また、前項に記載のメカニカルアロイング(MA)処理粉末に通常、MA処理過程で酸化鉄の形態で必然的に混入する酸素の量を0.5質量%程度までに調整し、固化成形過程での結晶粒粗大化を抑制する。このような抑制効果を高めるため、メカニカルアロイング(MA)処理粉末にAlN、NbNなどの粒子分散剤を1~10体積%、特に3~5体積%添加することはより好ましい。

【0019】

前項に記載の鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などの元素状混合粉末に、例えば窒素(N)源としての窒化鉄を添加し、さらにこの混合粉末に鉄よりNとの化学的親和力の大きい金属元素ニオブ、タンタル、クロム、マンガンなどを10質量%までの範囲で適宜、新規に添加するか又は増量してメカニカルアロイング(MA)処理すると、MA過程での結晶粒の微細化が一層促進され、さらにまた、固化成形過程においては、これらの金属元素はマトリックス(オーステナイト)中へのNの溶解度を増加させかつNの拡散係数を著しく低下させるので、固化成形温度・時間等の調整により、マトリックス相からの脱窒をほとんど完全に防ぐことができる。なお、ニオブ、タンタルなどの高融点元素を添加すると、固化成形過程での結晶粒粗大化を抑制する効果も現れる。

しかしながら、前記の金属元素の添加ないし増量においては、マンガン以外の

金属元素はフェライト安定化元素であるため、オーステナイト母相の安定性を損なわない範囲内での添加ないし増量でないとその効果は生じない。

【0020】

また、本発明では、20～30質量%前後のマンガンを含む高マンガンオーステナイト鋼組成の鉄、マンガン、炭素からなる元素状混合粉末を、ボールミルを用いてアルゴンガス雰囲気中にて室温でのメカニカルアロイング（MA）処理を施す。

すると、MA処理された合金粉末は、数nmから数十nmオーダーの高マンガンナノ結晶オーステナイト鋼微粉末となる。次いで、前項と同様の固化成形により、50～70nm程度のナノ結晶粒組織を有する厚さ1.5mm程度の高マンガンオーステナイト鋼を容易に製造することができる。

本高マンガン鋼においても、窒素を0.1～5.0質量%含有させると、その固溶硬化の効果は、顕著に現れる。

【0021】

本発明では、鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などからなる例えばクロム－ニッケル系又はクロム－マンガン系の元素状混合粉末を窒素（N）源物質としての窒化鉄粉末とともにメカニカルアロイング（MA）処理し、原料粉末中の成分元素同士を機械的に合金化（オーステナイト化）させて、ナノサイズの結晶粒組織をもち、かつ窒素のオーステナイト相への固溶により極度に固溶強化された高窒素濃度のオーステナイト鋼粉末を製造し、これにシース圧延、押出加工などの固化成形を施すと、メカニカルアロイング（MA）処理過程で必然的に生成する若干量の酸化鉄を、酸素量として0.5質量%程度まで調整することによって、その酸化鉄などの結晶粒界に対するピン止め効果（pinning effect）により、結晶粒の粗大化が抑制されて、高N濃度のナノ結晶オーステナイト鋼材料の製造をより効果的に行うことができる。

さらにまた、高マンガンオーステナイト鋼についても、上記と同様のMA処理・固化成形処理技術の適用によって、ナノ結晶粒組織をもつ高マンガンオーステナイト鋼をより効果的に製造することができる。

【0022】

【実施例】 以下、本発明の実施例について、添付図面を参照しながら説明する。

実施例 1:

図 1 は、鉄、コバルト、ニッケルの各元素の粉末に他元素 (A) として炭素 (C)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta)、チタン (Ti)、リン (P)、ホウ素 (B) など (図中、窒素 N のデータは鉄のみに関するもの) を 15 原子% 加えた $M_{85}A_{15}$ (原子%) (M =鉄、コバルト又はニッケル) 組成の元素状混合粉末を 50 h (時間) メカニカルアロイング (MA) 処理したときの鉄、コバルト、ニッケルの各元素の平均結晶粒径の変化を示すものである。

ここで D_{Fe} 、 D_{Co} 、 D_{Ni} はそれぞれ鉄、コバルト、ニッケルの平均結晶粒径 (nm) である。本図より、鉄、コバルト、ニッケルの各元素の結晶粒微細化は、炭素、ニオブ、タンタル、チタンなどによって、より効果的に促進され、三元素とも数ナノオードの粒径まで微細化されることが解る。

また、銅、アルミニウム、チタンの場合も、他元素添加により、結晶粒の微細化が促進され、これらの元素においては、とくに炭素、リン、ホウ素の効果が大きかった。

【0023】

実施例 2:

図 2 は、メカニカルミリング (MM) 処理した鉄、コバルトの平均結晶粒径 D (nm) と保磁力 H_c (kOe) との関係を示したものである。

これより、鉄、コバルトいずれの場合も、20 nm 付近の粒径 D を境にして、 D が減少するとともに保磁力 H_c が減少し、その軟磁性特性が向上することが解る。

【0024】

実施例 3:

図 3 は、TiC 単体の粉末試料 (a)、(b) について行った 1000℃での押出成形加工 (押出圧力: 98 MPa) の説明図である。

ここで 100 h MM 処理を施した試料 (a) と MM 処理を施していない試料 (b) を比較すると、試料 (a) の場合はダイス開孔口から成形試料が押出されて

いる部分の長さは約 12 mm ほどであるのに対して、試料 (b) の場合のそれは 1~2 mm 程度である。このような両試料における成形挙動の違いは、MM 処理によりその結晶粒が超微細化されている試料 (a) にみられる超塑性によるものと解釈される。

【0025】

実施例 4:

図 4 は、元素状粉末と Fe-N 合金 (5.85 質量% N) 粉末とから目標組成となるように調合したクロム-ニッケル系の粉末試料 (a) $\text{Fe}_{81-y}\text{Cr}_{19}\text{Ni}_y$ (質量%) (ただし $y=8\sim 17$) 及び (b) $\text{Fe}_{80.1-y}\text{Cr}_{19}\text{Ni}_y\text{N}_{0.9}$ (質量%) (ただし $y=4\sim 11$) を、アルゴン雰囲気中にて、硬質鋼製円筒状試料容器 (内径 75 mm×高さ 90 mm) に充填して、汎用の遊星型ボールミル (試料容器 4 個取付け) を用いて室温にて 720 k s (200 h) メカニカルアロイング (MA) 処理し、これらのメカニカルアロイング (MA) 処理粉末における生成相を X 線回折 (XRD) (X 線: コバルト $K\alpha$ 線 (波長 $\lambda=0.179021\text{ nm}$)) によって調べた結果を示している。ここで試料容器の回転速度は 385 rpm、試料の全質量は 100 g (1 個の試料容器につき 25 g 装填)、クロム鋼ボールの質量対粉末試料質量の比は 11.27 対 1 とした。

図中○印は生成相がオーステナイト (γ) であることを示し、●印は MA 処理過程での強加工によって誘起生成したマルテンサイト (α') であることを示している。

図 4 より窒素 (N) を含まない場合 (a) は、オーステナイト単相とするにはニッケルの含有量を 14 質量%以上であることが必要である (同図 (a)) が、窒素 (N) を 0.9 質量%添加すると、ニッケルの含有量が 6 質量%以上ではほとんどオーステナイトとなって、そのオーステナイト化が著しく促進され (同図 (b))、メカニカルアロイング (MA) 生成物をオーステナイト単相にするための高価なニッケルの添加量を大きく低減できることが解る。

【0026】

図 5 は、クロム-マンガン系の $\text{Fe}_{63.1}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{15}\text{Mo}_3\text{N}_{0.9}$ (質量%) 試料について、クロム-ニッケル系試料 (図 1) の場合と同様のメカニカルアロイ

ング (MA) 実験 (MA 処理時間: 200h、X線: コバルト K α 線 ($\lambda = 0.179021\text{nm}$)) を行い、メカニカルアロイング (MA) 処理試料のオーステナイトに対する窒素の効果を示したものである。

X線回折 (XRD) によってオーステナイト (図中、○印はオーステナイト (γ)) であることが同定されたメカニカルアロイング (MA) 処理粉末については、その磁気特性 (オーステナイト相が示す非磁性) の面からも調べた。

【0027】

図6は、振動試料型磁気分析計 (VSM) を用いて測定した $\text{Fe}_{69.1}\text{Cr}_{19}\text{Ni}_{11}\text{N}_{0.9}$ 及び $\text{Fe}_{63.1}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{15}\text{Mo}_3\text{N}_{0.9}$ (質量%) の両メカニカルアロイング (MA) 試料の室温における磁化 M_{max} (emu/g) をメカニカルアロイング (MA) 処理時間 t (ks) の関数として示したものである (磁場: 15kOe)。

本図より両メカニカルアロイング (MA) 試料とも、 t が 540ks (150h) 付近で M_{max} が急激に低下しオーステナイト (非磁性) となっていくことが示される。

【0028】

以上の実施例4及び図4～図5からみて、本発明によれば、N濃度0.9質量%程度の高Nオーステナイト鋼粉末は、鉄とクロム、ニッケル、マンガンなどから元素状混合粉末を窒素源物質としての Fe-N 合金粉末とともに $150\sim 200\text{h}$ メカニカルアロイング (MA) 処理すると、容易に製造することができることが解った。

また本法によれば、Fe-N 合金粉末の増量により5質量% N濃度程度の高窒素オーステナイト鋼粉末を製造することも容易であった。

なお、後記の固化成形用メカニカルアロイング (MA) 処理試料としては、各試料とも XRD 及び VSM により、オーステナイト単相であることを確認したものをを用いた。

【0029】

実施例5:

図7は、汎用のスパークプラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering)

ering、SPS) 機 (電源: $DC 3 \pm 1 V$ 、 $600 \pm 100 A$) によるメカニカルアロイング (MA) 処理粉末の固化成形プロセスの模式図である。

内径 10 mm × 外径 40 mm × 高さ 40 mm の黒鉛製ダイスに、直径 10 mm、厚さ約 5 mm の円板状成形体を得られるように、約 3 ~ 5 g のメカニカルアロイング (MA) 処理粉末試料を装填して、これに上下から 49 MPa の成形圧力 (σ) をかけ、真空中でその固化成形を実施した。固化成形の温度 (T) は 650 ~ 1000 °C の間の温度とし、各成形温度での保持時間 (t) は 300 s (5 分) とした。

【0030】

実施例 6 :

図 8 は、シース圧延 (Sheath Rolling、SR) によるメカニカルアロイング (MA) 処理粉末の固化成形プロセスの模式図である。

約 10 g のメカニカルアロイング (MA) 処理粉末を内径約 7 mm の SUS 316 ステンレス鋼チューブ (Sheath) に真空封入し、これを圧延機を用いて、650 ~ 1000 °C の温度 (T) にてその固化成形を実施した。

なお、シース圧延温度: 650 ~ 1000 °C、

第 1 回目の圧延前の設定圧延温度保持時間: 900 S (15 分)、

第 2 回目の圧延前の設定圧延温度保持時間: 300 S (5 分) とした。

【0031】

実施例 7 :

図 9 は、Fe60.55Cr18Mn18Mo3N0.45 (質量%) メカニカルアロイング (MA) 処理試料の 900 °C での SPS 成形前 (as MAed) と後 (as SPSe d) の XRD (X 線: コバルト $K\alpha$ 線 ($\lambda = 0.179021 \text{ nm}$)) 図形であり、これより同試料は、SPS 成形後もオーステナイト (γ) 単相のままであることが示される。

図 10 は前記試料の成形体断面の走査電顕による観察図 (SEM 図) である。

【0032】

Fe60.55Cr18Mn18Mo3N0.45 (質量%) メカニカルアロイング (MA) 処理試料の 900 °C での SPS 成形前後の平均結晶粒径 (D) については表 1 のと

おりである。

【表 1】

$\text{Fe}_{60.55} \text{Cr}_{18} \text{Mn}_{18} \text{Mo}_3 \text{N}_{0.45}$ (質量%)
メカニカルアロイング(MA)処理試料の900℃での
SPS成形前後の平均結晶粒径(D)

結晶粒径 nm	SPS成形前 (as MAed)	SPS成形後 (as SPSed)
D	12	45

(Dの値は、図9のX線図形からScherrerの式を用いて計算した)

成形後の値は図10のSEM図から観察される粒径ともほぼ対応するものである。

以上の実施例7、図9及び表1からみて、本発明によれば、SPS固化成形過程でかなりの結晶粒の成長はみられるが成形後もそのナノ組織は保持できることが解った。

【0033】

実施例8：

図11は、下記(a)～(g)の種々のメカニカルアロイング(MA)処理粉末試料を900℃にてSPS成形したものの、成形後の窒素の残存率Re(%)を示したグラフ図である。

(a) $\text{Fe}_{60.55} \text{Cr}_{18} \text{Mn}_{18} \text{Mo}_3 \text{N}_{0.45}$ (質量%)

(b) $\text{Fe}_{60.6} \text{Cr}_{18} \text{Mn}_{17.5} \text{Mo}_3 \text{N}_{0.9}$

(c) $\text{Fe}_{63.1} \text{Cr}_{18} \text{Mn}_{15} \text{Mo}_3 \text{N}_{0.9}$

(d) $\text{Fe}_{72.1} \text{Cr}_{19} \text{Ni}_8 \text{N}_{0.9}$

(e) $\text{Fe}_{67.1} \text{Cr}_{19} \text{Ni}_8 \text{Mn}_5 \text{N}_{0.9}$

(f) $\text{Fe}_{68.1} \text{Cr}_{23} \text{Ni}_8 \text{N}_{0.9}$

(g) $\text{Fe}_{64.1} \text{Cr}_{20} \text{Ni}_8 \text{Mn}_5 \text{Nb}_2 \text{N}_{0.9}$

$Re (\%) : (Ns / Nm) \times 100$

Nm : MA処理のままの試料中の窒素含有量 (質量%)

Ns : SPS成形後の試料中の窒素含有量 (質量%)

同図よりクロム-マンガン系の試料 (a)、(b)、(c) では Re が 100 % であるのに対して、クロム-ニッケル系の試料 (d) (SUS304 鋼相当組成の高窒素ステンレス鋼) では Re が約 85 % であり、メカニカルアロイング (MA) 処理試料中に含まれている窒素の約 15 % が SPS 成形過程で消失していることが示される。しかし、窒素の残存率 Re は、試料 (d) にマンガンを添加したもの (試料 (e)) 又はそのクロムを増量したもの (試料 (f)) では大きく向上し、さらにまた Re を増加させる元素マンガン、クロム、ニオブを複合添加すると、試料 (g) のように、その Re は 100 % まで向上し、成形過程での脱窒は完全に抑制することができた。

【0034】

図12は、SPS成形した図11の試料 (d) 及び (g) のX線回折 (X線: 銅 $K\alpha$ 線 ($\lambda = 0.154051 \text{ nm}$) 結果を示している。これより試料 (d) では、SPS成形によりオーステナイト (γ) 相の地にフェライト (α) 相、 $Cr^{2}N$ 相が析出した組織となっているのに対して、試料 (g) ではSPS成形後もそのオーステナイト単相組織が保持されていることが解る。

【0035】

実施例 9 :

$Fe_{64.1}Cr_{20}Ni_{8}Mn_{5}Nb_{2}N_{0.9}$ (質量%) メカニカルアロイング (MA) 試料のSPS又はSR成形による固化成形体

(固化成形温度: 900°C) の平均結晶粒径 D 、ビッカース硬さ H_v 、耐力 σ 、伸び δ 及び酸素・窒素分析値は、表2のとおりである。

【表 2】

Fe_{64.1} Cr₂₀ Ni₈ Mn₅ Nb₂ N_{0.9} (質量%) メカニカルアロイング (MA) 試料の
SPS又はSR成形による固化成形体の平均結晶粒径D、
ビッカース硬さHv、耐力 σ 、伸び δ 及び酸素・窒素分析値 (成形温度: 900℃)

試料	D nm	Hv	σ MPa	δ %	酸素 質量%	窒素 質量%
SPS成形片*	27	500	—	—	0.582	0.892
SR成形片**	29	700~750	2040	30	0.591	0.887
SUS304鋼板 (固溶化熱処理材)	—	200以下	206以上	40以上	—	—

Dの値はScherrerの式を用いて算出

* 直径10mm×5mm厚さ

** 引張試験片のゲージ寸法: 幅4.5mm×12mm長さ(標点距離)×1.3mm厚さ

【0036】

実施例 10:

Fe_{69.2}Mn₃₀C_{0.8} (質量%)、Fe_{64.1}Mn₃₀Cr₅C_{0.8}N_{0.1} (質量%)
及びFe_{64.2}Mn₃₀Al₅C_{0.8} (質量%) メカニカルアロイング (MA) 試料の
SR成形による固化成形体の平均結晶粒径D、ビッカース硬さHv及び酸素・窒
素分析値、(ただし固化成形温度: 900℃) は表3のとおりである。

【表 3】

Fe_{69.2} Mn₃₀ C_{0.8} (質量%)、Fe_{64.1} Mn₃₀ Cr₅ C_{0.8} N_{0.1} (質量%)
 および Fe_{64.2} Mn₃₀ Al₅ C_{0.8} (質量%)
 メカニカルアロイング(MA)試料のSR成形による固化成形体の
 平均結晶粒径D、ビッカース硬さHv
 及び酸素・窒素分析値、(成形温度:900℃)

試料	D nm	Hv	酸素 質量%	窒素 質量%
SR成形片*(a)	14	690	0.603	—
SR成形片*(b)	10	810	0.594	0.101
SR成形片*(c)	13	740	0.598	—

(a): Fe_{69.2} Mn₃₀ C_{0.8} (質量%)

(b): Fe_{64.1} Mn₃₀ Cr₅ C_{0.8} N_{0.1} (質量%)

(c): Fe_{64.2} Mn₃₀ Al₅ C_{0.8} (質量%)

*厚さ1.3mmシート

【0037】

以上の実施例9及び表2からみて、本発明によれば、SUS304相当組成の高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼(窒素濃度:0.9質量%)では、シース圧延(SR)による固化成形によると、溶解法で製造したSUS304ステンレス鋼に比べ、硬さがその約3.5~4倍(高炭素鋼のマルテンサイト組織以上の硬さ)、耐力がその約10倍(超高張力鋼級の値)という極めて高い値を示すものが製造できることが解った。

また、実施例10、表3からみて、高マンガン-炭素系のFe_{69.2}Mn₃₀C_{0.8}(質量%)及びFe_{64.1}Mn₃₀Cr₅C_{0.8}N_{0.1}(質量%)及びFe_{64.2}Mn₃₀Al₅C_{0.8}(質量%)メカニカルアロイング(MA)オーステナイト鋼粉末の固化成形体でも、溶解法で製造された高マンガンオーステナイト鋼(SCMnH3鋼、Mn:11~14質量%、C:0.9~1.2質量%)(1000℃からの水焼れ材)に比べて、硬さがその約4倍のものを容易に製造できることが解った。

【0038】

実施例 11

$\text{Fe}_{64.1}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_8\text{Mn}_5\text{Nb}_2\text{N}_{0.9}$ (質量%) メカニカルアロイング (MA) 試料の SR 成形シート (厚さ: 1.3 mm) の平均結晶粒径 D とビッカース硬さ H_v は、表 4 のとおりである。

【表 4】

$\text{Fe}_{64.1}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_8\text{Mn}_5\text{Nb}_2\text{N}_{0.9}$ (質量%)
メカニカルアロイング (MA) 試料の SR 成形シート (厚さ: 1.3 mm) の
平均結晶粒径 D とビッカース硬さ H_v

$D(\text{nm})$	29	34	42
H_v	750	720	680

D が 29、34、42 nm の試料は、それぞれ 900、950、1000°C の成形温度で得られたものである。

【0039】

実施例 12:

オーステナイト鋼の平均結晶粒径 D とビッカース硬さ H_v の関係 (MA による結晶粒微細化の効果) は、表 5 のとおりである。

【表 5】

オーステナイト鋼の平均結晶粒径 D とビッカース硬さ H_v
MA による結晶粒微細化の効果

試料	$D(\text{nm})$	H_v
A	75000	200 以下
B	35	400

A: SUS304 ステンレス鋼の溶製シート (N: 約 0.035 質量%)

B: SUS304 ステンレス鋼の粉末を 200h MA 処理後 *

900°C にて SR 固化成形したシート (N: 約 0.035 質量%)

* 厳密にはメカニカルミリング (MM) 処理のこと

【0040】

実施例 13：

オーステナイト鋼の窒素含有量とビッカース硬さ Hv の関係（窒素固溶の効果）は表 6 のとおりである。

【表 6】

オーステナイト鋼の窒素含有量とビッカース硬さ Hv
窒素固溶の効果

試料	窒素(質量%)	Hv	結晶粒径 D(nm)
a	0.035	400	35
b	0.90	750	30

a: SUS304 ステンレス鋼粉末を 200hMA 処理後 900℃ にて
SR 固化成形したシート

b: 200hMA 処理した $\text{Fe}_{64.1} \text{Cr}_{20} \text{Ni}_8 \text{Mn}_5 \text{Nb}_2 \text{N}_{0.9}$ (質量%)
試料の 900℃ にて SR 固化成形したシート

【0041】

実施例 12（表 5）及び 13（表 6）から、オーステナイト系材料をメカニカルアロイング（MA）処理すれば、オーステナイト結晶粒はナノサイズのレベルにまで超微細化されて、硬さは 2 倍以上にも増大し（MA による結晶粒微細化硬化）、その硬さの増加は窒素の添加によってさらに倍近く、大きなものになる（窒素による固溶硬化）ことが解った。

【0042】

次に前記本発明で得られたオーステナイト鋼バルク材の用途例について紹介する。

ー高窒素オーステナイト鋼について

高窒素オーステナイト鋼に共通した性質は、超強度で靱性かつ耐孔食性を示し非磁性であることに加え、マルテンサイト系又はフェライト系鉄鋼材料にみられるような昇温時の 200～300℃ 付近の温度から急激な軟化や室温付近以下の温度での低温脆性を示さないことである。

そしてまた注目すべきことは、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 鋼相当組成の 0.9 質量%程度の窒素を含む高窒素ナノ結晶ステンレス鋼では、硬さが同 304 ステンレス鋼の約 3.5～4 倍（高炭素鋼のマルテンサイト組織以上の硬さ）、耐力がその 10 倍（超高張力鋼級の値）という非常に高い値を示すことである。

従って本発明による高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼材料は、以上のようなその特性から、例えば次のような機械類の部品や熱間加工用の各種の超硬工具類などの材料として広く用いることができる。

【0043】

（1）ベアリング（軸受）類

軸受材料に用いられている多くの鉄鋼材料では、その摩擦・摩耗部分のマトリックス（相組織）をマルテンサイト組織にしているため、そのマルテンサイトという不安定相の性質上、使用温度範囲が比較的せまい範囲に限定されるが、本発明による高窒素オーステナイト鋼は、例えば高温域においても約 600℃ 付近の温度まで強さや硬さの急激な低下を起こさないので、より広い温度域で用いることができる。

とくに、本発明による高窒素オーステナイト鋼を軸受の回転部に用いると、前記の強度特性から、その使用量を大幅に減らすことができるので、これにより、使用材料の節減になるばかりでなく、軸受転動体部の遠心力の大きな低下を通じて、軸受運転時の使用電力を大きく低減することができる。

【0044】

（2）歯車類

歯車の材料に多く用いられている鉄鋼材料では、その表面部（歯面部）には耐摩耗性をもたせ、そして内部には強い靱性をもたせるという相矛盾する性質を一つの部品に与える必要があるため、この場合は、歯面部への浸炭などと焼入・焼きもどしとを組み合わせたかなり高度な技術と熟練を要する表面硬化処理が必要となるが、本発明による、例えば押し出し加工で製造した超硬質で強靱な特性を有する高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼をこれに用いる場合は、そのような表面硬化などの処理は不要である。

また、高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼を歯車類に用いる場合は歯面部がマンテンサイト（不安定相）組織をもった通常のものより、より広い温度域で使用することができる。

【0045】

（３）熱間加工用工具、押出工具類

例えば、高温切削工具材として多く用いられているモリブデン系の高速度鋼のような焼入れ・焼きもどし材では、そのマトリックスが昇温域で不安定な焼きもどしマルテンサイト相からなるために、400℃付近の温度以上では急激に軟化する性質をもっている。しかし本発明による高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼は、そのマトリックス自体が安定相からなるため、そのような温度域で急激な軟化を示すことはないので、より優れた熱間加工向けの工具材料として用いることができる。

また、本発明による高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼は、上記のような熱的に比較的安定なマトリックスからなるため、使用時に熱的变化の激しい押出工具などにも、より効果的に用いることができる。

【0046】

（４）医療器具類その他

クロム－ニッケル系のSUS304鋼のようなオーステナイト系ステンレス鋼は、使用時にごく微量に溶出されるニッケルイオンが人体に皮膚炎をひき起こすなどの問題があるため、欧米では人体にかかわるものにはその使用が禁止される方向にある。こうした背景から、ニッケルを含まないオーステナイト系ステンレス鋼として注目されているのが、高窒素クロム－マンガン系のオーステナイトステンレス鋼である。

本発明による非磁性な高窒素ナノ結晶クロム－マンガン系オーステナイト鋼は、超硬質かつ強靱で優れた耐食性（耐孔食性）を有している上、オーステナイト相の性質上、極低温でも脆化しない特長をもっている。

高窒素クロム－マンガン系オーステナイト鋼の以上のような特性からみて、本発明による非磁性な高窒素ナノ結晶クロム－マンガン系オーステナイト鋼は、例えば、外科医が用いるメス、医療用低温器具類、その他一般用のナイフ、工具類

の材料としても有望といえる。

【0047】

【発明の効果】以上述べたとおり、本発明によれば、金属単体の粉末材料をメカニカルミリング（MM）あるいはメカニカルアロイング（MA）処理すると、いずれも超微細結晶粒組織をもつ粉末となり、同粉末の900～1000℃付近の温度での固化成形により、そのバルク材の製造をより容易に達成できる。

鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウムなどの実用金属単体の粉末に炭素、ニオブ、チタンなどを添加した混合粉末をメカニカルアロイング（MA）処理すると、より超微細な結晶粒組織となり、前記のような固化成形により、容易にナノ結晶粒組織をもつバルク材となって、その強さ、硬さは溶解法よるものに比べ、はるかに高い値を示す。

【0048】

また、鉄、コバルトなどの磁性元素では、MM処理により、ナノオーダーレベルの結晶粒径になると、粒径が小さくなるほどその軟磁性特性が向上する。

また、本発明によれば、鉄とクロム、ニッケル、マンガン、炭素などからなる例えば、クロム－ニッケル系又はクロム－マンガン系の元素状混合粉末を窒素源物質としてのFe－N合金粉末等とともにメカニカルアロイング（MA）処理すると、溶解過程を経ないで、原料粉末中の成分元素同士が機械的に合金化（オーステナイト化）して、溶解法のような従来の技術では達成できないナノサイズの結晶粒組織をもち、かつ窒素のオーステナイト相への固溶により極度に固溶強化されたオーステナイト鋼粉末となり、次のオーステナイト鋼粉末の固化成形過程においても、メカニカルアロイング（MA）処理粉末に存在する若干量の酸化鉄などのオーステナイト結晶粒界のピン止め効果により、ある程度の結晶粒の成長はあるもののナノ結晶組織が保持されることから、前記の窒素による固溶強化と結晶粒微細化強化の相乗効果に加え、オーステナイト相特有の強靱な特性によって超硬質・超強度で強靱かつすぐれた耐食性（耐孔食性）を有する非磁性の高窒素ナノ結晶オーステナイト鋼（ナノ結晶オーステナイトステンレス鋼）材料を容易に製造することができる。

【0049】

さらにまた、高マンガンオーステナイト鋼についても、上記と同様のMA処理・固化成形処理技術の適用により、ナノ結晶粒組織を有する高マンガンオーステナイト鋼を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明実施例で用いられる鉄、コバルト、ニッケル各元素の粉末に他元素(A)を15原子%添加して50hメカニカルアロイング(MA)処理したときの各元素の平均結晶粒径である。

【図2】 本発明実施例で用いられるメカニカルミリング(MM)処理した鉄、コバルトの平均結晶粒径D(nm)による保磁力Hc(kOe)の変化を示す図である。

【図3】 本発明実施例で用いられる粉末試料の押出成形加工の説明図である。

【図4】 本発明実施例で用いられるメカニカルアロイング(MA)処理粉末のX線回折(XRD)図である。

【図5】 本発明実施例で用いられるMA処理粉末のXRD図である。

【図6】 本発明実施例で用いられるMA処理粉末試料のオーステナイト化(非磁性化)の状況をMA処理時間(t)による磁化Mmax(emu/g)の変化により示したものである。

【図7】 本発明実施例で用いられるスパークプラズマ焼結(SPS)による固化成形プロセスの説明図である。

【図8】 本発明実施例で用いられるシース圧延(SR)による固化成形プロセスの説明図である。

【図9】 本発明実施例で用いられる900℃でのSPS固化成形前後のMA試料のXRD図である。

【図10】 本発明実施例で用いられる900℃にてSPS成形したMA試料成形体(約5mm厚さ)の断面の走査電顕写真である。

【図11】 本発明実施例で用いられる900℃にてSPS成形したMA試料における窒素の残存率Re(%)を示すグラフ図である。

【図12】 本発明実施例で用いられる900℃にてSPS成形したMA試料の

X R D 図である。

【符号の説明】

1：押出ダイス

2：試料

3：ダミーブロック

4：容器

5：ラム

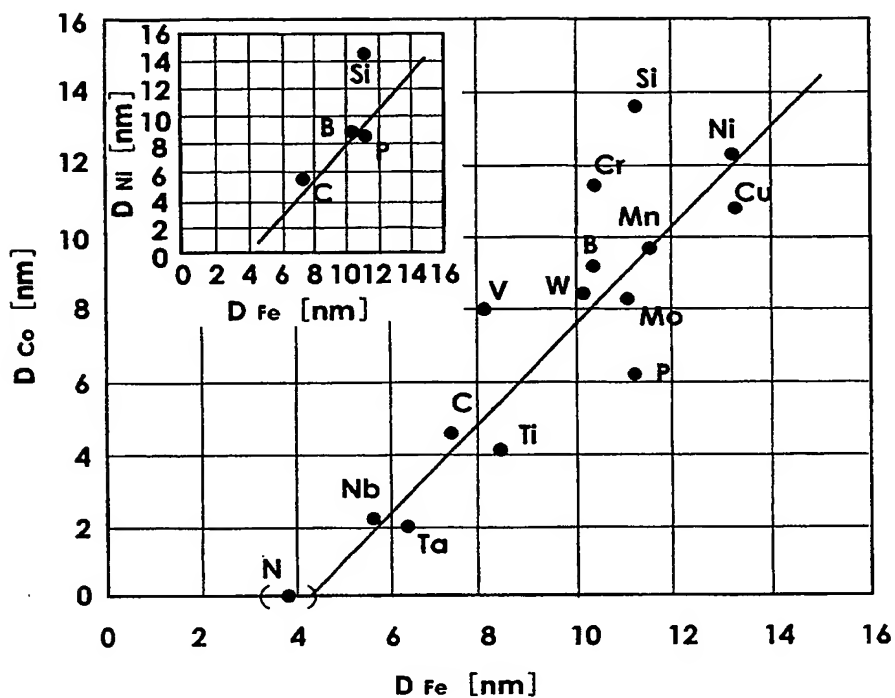
T：成形温度

t：成形時間

【書類名】

図面

【図 1】



鉄、コバルト、ニッケル各元素の粉末に、C、Nb、Ta、Tiなどの他元素を15原子%加えてメカニカルアロイング(MA)処理したときの各元素の結晶粒径の変化

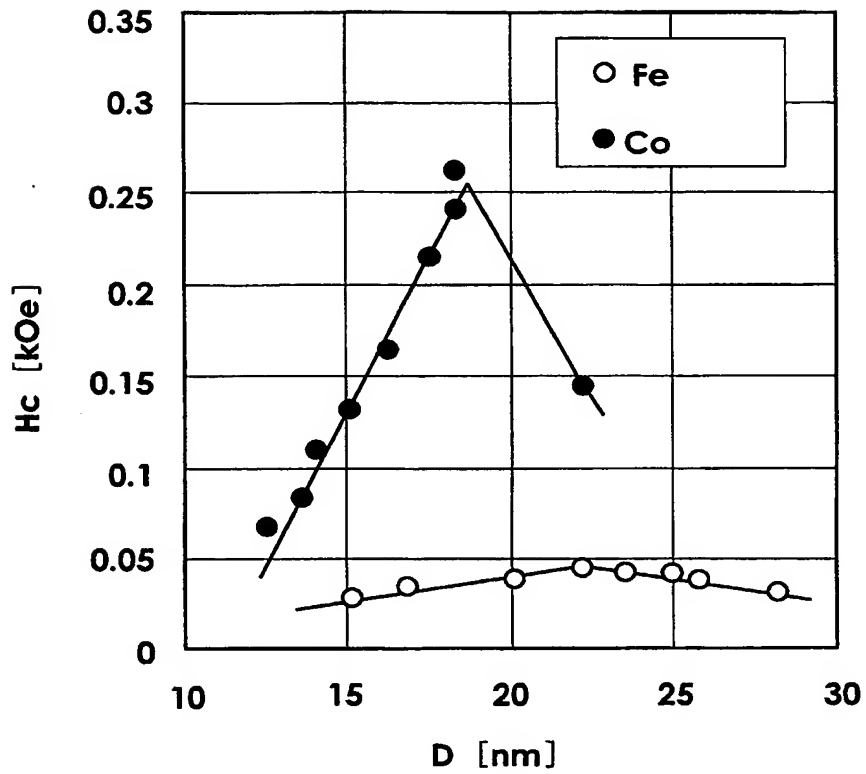
MA処理時間: 50h

D_{Fe} : 鉄の平均結晶粒径、

D_{Co} : コバルトの平均結晶粒径、

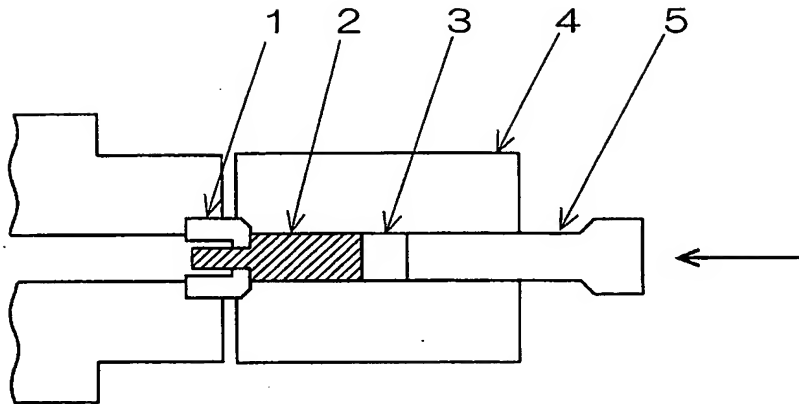
D_{Ni} : ニッケルの平均結晶粒径

【図 2】



メカニカルミリング（MM）処理した鉄、コバルトの
平均結晶粒径Dと保磁力H_cとの関係

【図 3】



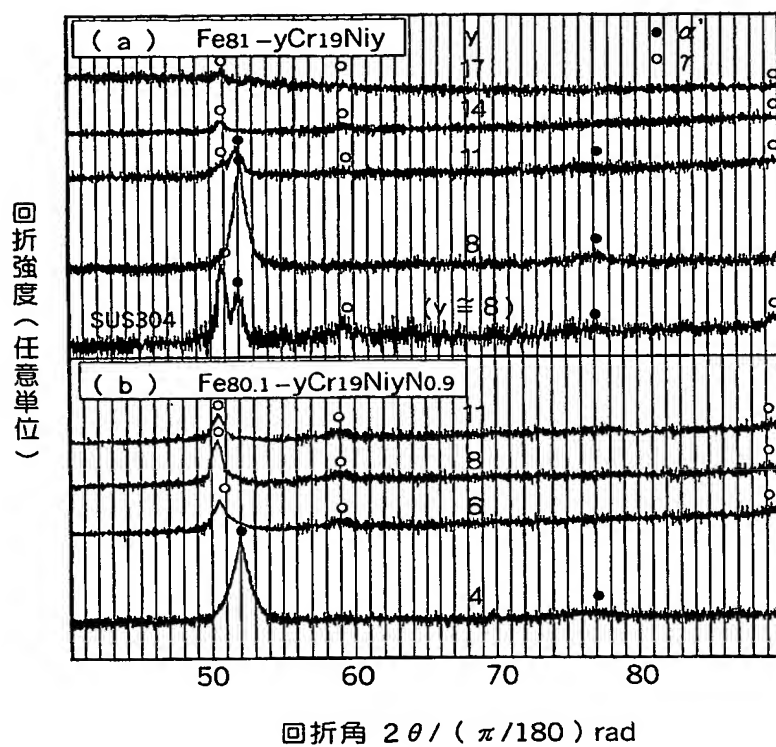
粉末試料の押出し成形加工の説明図

（押出しダイス、ラム、容器の材質：

ダイス鋼（SKD11））

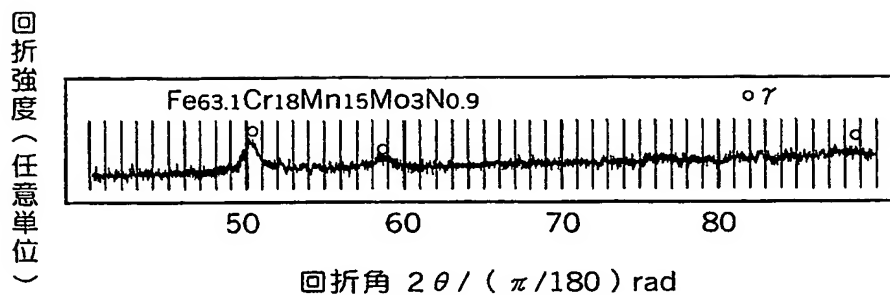
- 1：押出ダイス
- 2：試料
- 3：ダミーブロック
- 4：容器
- 5：ラム

【図 4】



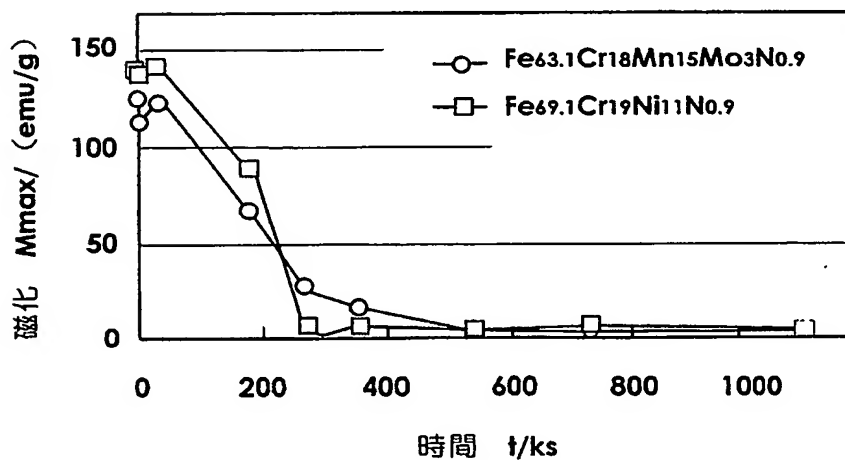
$\text{Fe}_{81-y}\text{Cr}_{19}\text{Ni}_y$ ($y=8 \sim 17$) 及び $\text{Fe}_{80.1-y}\text{Cr}_{19}\text{Ni}_y\text{No.9}$ ($y=4 \sim 11$) (質量%)
メカニカルアロイング (MA) 処理粉末の X 線回折 (XRD) 図

【図 5】



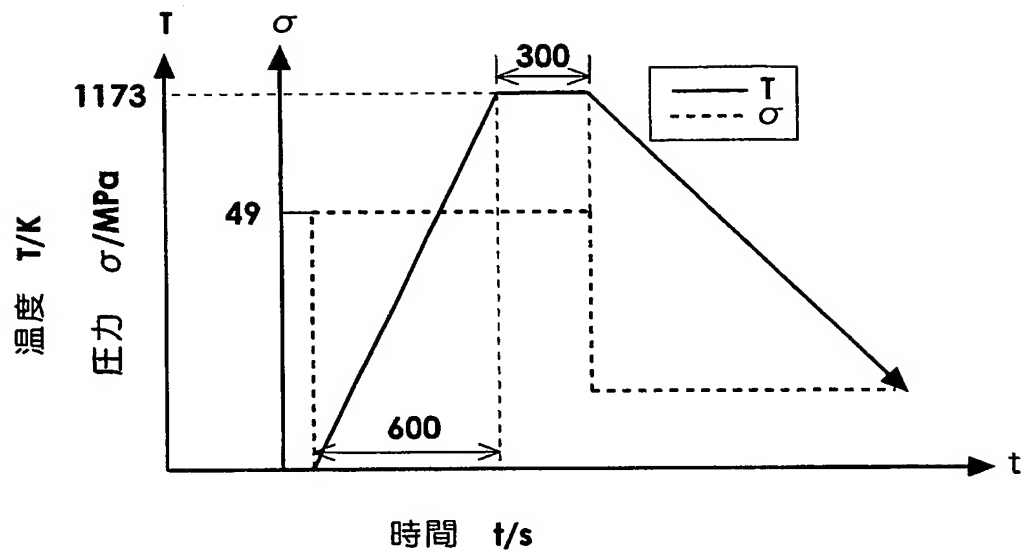
Fe63.1Cr18Mn15Mo3No.9 MA処理粉末のXRD図

【図 6】



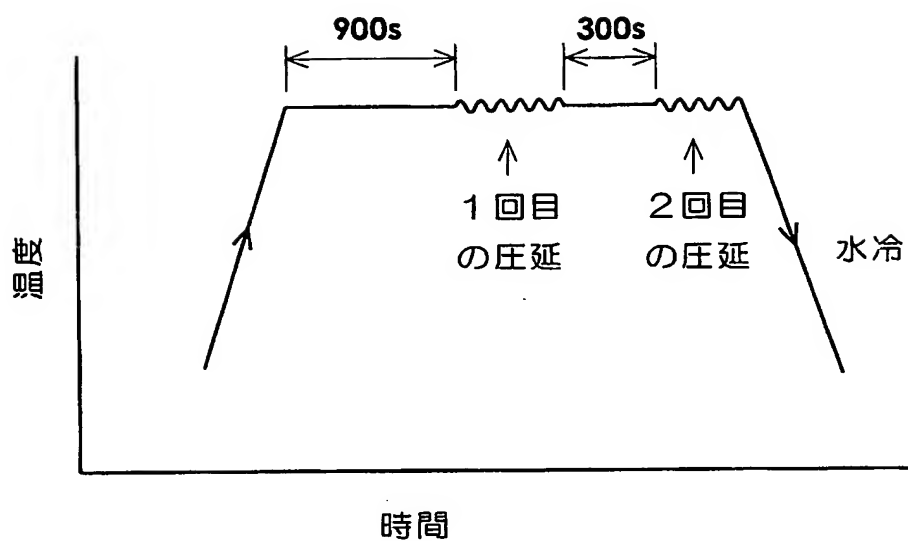
Fe69.1Cr19Ni11No.9 及び
Fe63.1Cr18Mn15Mo3No.9
試料のMA処理時間による磁化の変化

【図 7】



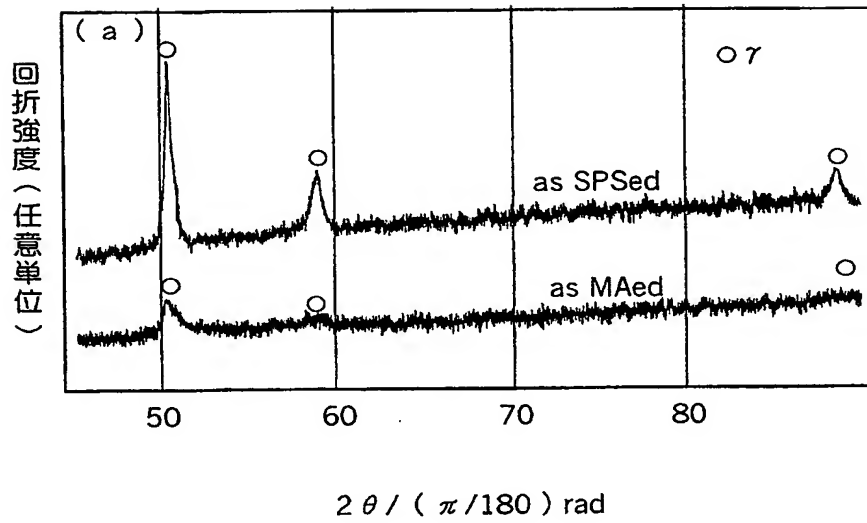
スパークプラズマ焼結 (SPS) による
固化成形プロセスの説明図

【図 8】

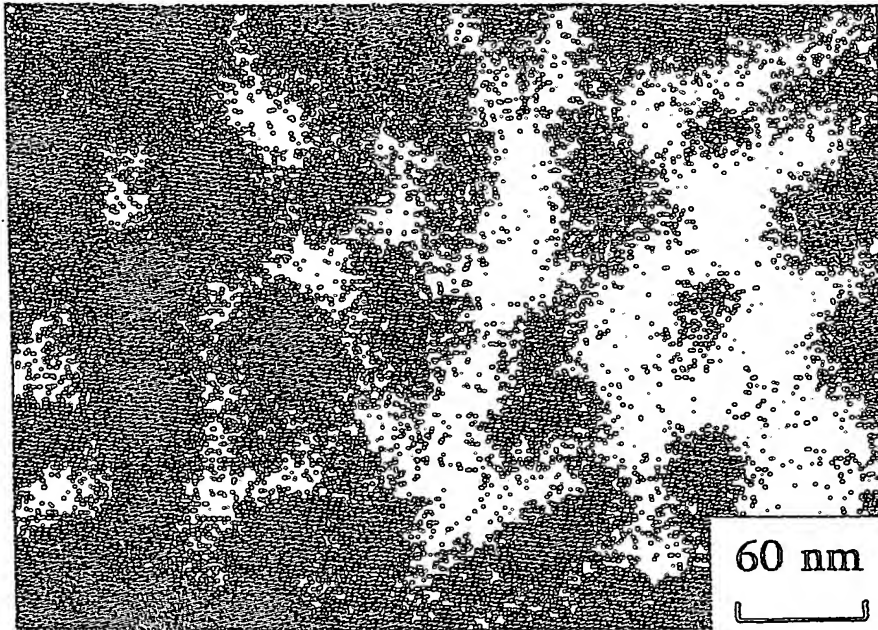


シース圧延（SR）による固化成形プロセスの説明図

【図 9】

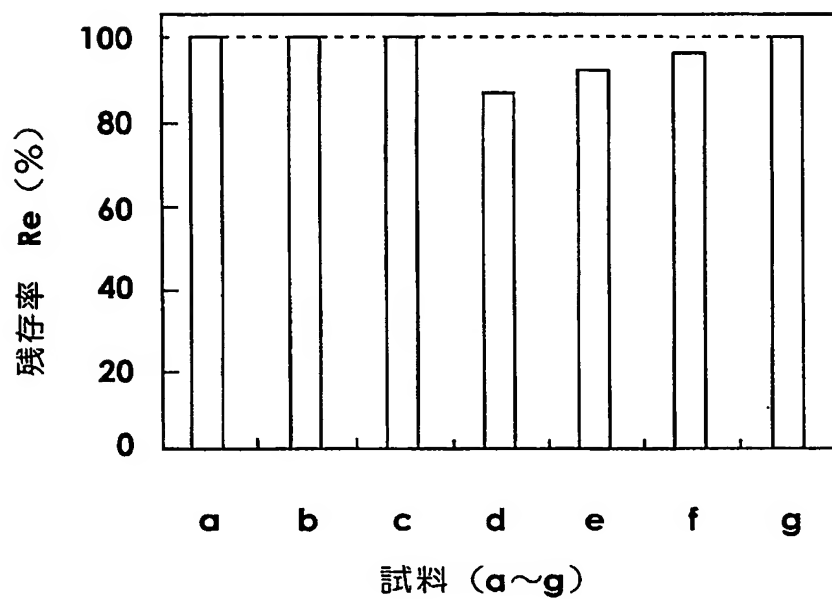
SPS成形前後の $\text{Fe}_{60.55}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{18}\text{Mo}_3\text{No}_{.45}$ 試料のXRD図

【図10】



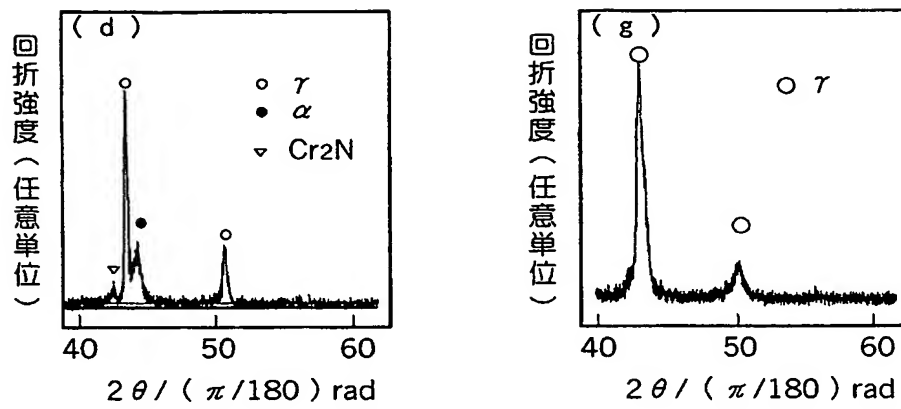
成形体断面の走査電顕による観察図（SEM図）

【図 11】



種々のSPS成形体試料における
窒素の残存率 (Re (%))

【図 12】



Fe_{72.1}Cr₁₉Ni₈No_{0.9}及びFe_{64.1}Cr₂₀Ni₈Mn₅Nb₂No_{0.9}試料の
SPS成形体のXRD図

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 超硬質・強靱で優れた耐食性を有するナノ結晶オーステナイト鋼バルク材及びその製造方法の提供。

【解決手段】 オーステナイトナノ結晶粒子の集合体よりなるオーステナイト鋼バルク材であって、前記各ナノ結晶粒子の粒子間及び／又は同粒子の内部に、結晶粒成長抑制物質として金属又は半金属の酸化物、窒化物、炭化物等を存在させてなるものである。

鉄とクロム、ニッケル、マンガン又は炭素などのオーステナイト鋼形成成分の各微粉末を、窒素源となる物質とともに混合し、ボールミル等を用いてメカニカルアロイング（MA）することによって、高窒素濃度ナノ結晶オーステナイト鋼粉末を製造した後、同オーステナイト鋼粉末をシース圧延、スパークプラズマ焼結、押出し成形等の熱間固化成形又は爆発成形などの固化成形処理してオーステナイト鋼バルク材となす。

【選択図】 図 1

【書類名】 出願人名義変更届

【整理番号】 PH14-055MI

【提出日】 平成15年 7月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

 【出願番号】 特願2002-284576

【承継人】

 【住所又は居所】 山口県萩市大字椿東字梶ヶ原 2 2 3 3 番地

 【氏名又は名称】 株式会社 ナノ技術研究所

 【代表者】 三浦 春松

【承継人代理人】

 【識別番号】 100090985

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 村田 幸雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 016296

 【納付金額】 4,200円

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-284576
受付番号	50301255164
書類名	出願人名義変更届
担当官	関 浩次 7475
作成日	平成15年11月14日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】	503272298
【住所又は居所】	山口県萩市大字椿東字梶ヶ原 2 2 3 3 番地
【氏名又は名称】	株式会社 ナノ技術研究所
【承継人代理人】	申請人
【識別番号】	100090985
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋 3 丁目 2 番 1 1 号 北八重洲ビル 東京知財事務所
【氏名又は名称】	村田 幸雄

特願 2 0 0 2 - 2 8 4 5 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 9 1 1 9 9 5 0]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 8 月 2 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県宝塚市野上 6 - 5 - 1 3 - 2 0 3

氏 名

三浦 春松

特願 2 0 0 2 - 2 8 4 5 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 1 2 3 5 1 7 5]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 7 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

香川県高松市高松町 4 7 7 - 2 2

氏 名

勝村 宗英

特願 2 0 0 2 - 2 8 4 5 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 3 2 0 5 0 3 7]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 1 0 月 1 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区田園調布 2 - 5 6 - 1 2

氏 名

水谷 勝

特願 2 0 0 2 - 2 8 4 5 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 2 3 5 2 7 5 9]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 9 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府寝屋川市成田東町 2 0 番 1 9 号

氏 名

宮尾 信昭

特願 2002-284576

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[502352760]

1. 変更年月日

2002年 9月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府摂津市正雀2-7-27

氏 名

小川 英典

特願 2 0 0 2 - 2 8 4 5 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 2 3 5 2 7 7 1]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 9 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

山口県阿武郡阿武町大字奈古 3 0 3 2 - 5

氏 名

小田 和生

特願 2 0 0 2 - 2 8 4 5 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 3 2 7 2 2 9 8]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 7 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

山口県萩市大字椿東字梶ヶ原 2 2 3 3 番地

氏 名

株式会社 ナノ技術研究所